

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-099261

(43)Date of publication of application : 30.04.1988

(51)Int.Cl.

C08L 69/00
C08L 55/02
//(C08L 69/00
C08L 55:02
C08L 63:00)

(21)Application number : 61-244149

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1986

(72)Inventor : MORI KYOZO

KOBAYASHI YASUO

WATANABE MASAHARU

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved weld strength and impact resistance without lowering heat-resistance and suitable for automobile part, etc., by compounding a specific amount of a specific caprolactone-modified epoxy resin as a third component to a polycarbonate resin and an ABS resin.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 40W85wt% polycarbonate resin, (B) 10W50wt% ABS resin and (C) 3W15wt% caprolactone-modified epoxy resin having a caprolactone content of 15W70wt% and produced by the addition polymerization of ϵ -caprolactone in the presence of an epoxy resin. The composition can be applied to the molding of a large- sized molded article or thin-walled article which have heretofore been impossible or difficult to be molded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

AN 1989:24865 CAPLUS
 DN 110:24865
 ED Entered STN: 21 Jan 1989
 TI Thermoplastic polycarbonate compositions with good weld and impact strength
 IN Mori, Kyoza; Kobayashi, Yasuo; Watanabe, Masaharu
 PA Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08L069-00
 ICS C08L055-02
 ICI C08L069-00, C08L055-02, C08L063-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 38
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63099261	A	19880430	JP 1986-244149	19861016
	JP 2519907	B2	19960731		
PRAI	JP 1986-244149		19861016		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 63099261	ICM	C08L069-00
	ICS	C08L055-02
	ICI	C08L069-00, C08L055-02, C08L063-00
	IPCI	C08L0069-00 [ICM,4]; C08L0055-02 [ICS,4]; C08L0069-00 [ICI,4]; C08L0055-02 [ICI,4]; C08L0055-00 [ICI,4,C*]; C08L0063-00 [ICI,4]
	IPCR	C08L0055-00 [I,A]; C08L0055-00 [I,C*]; C08L0055-02 [I,A]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C08L0069-00 [I,A]; C08L0069-00 [I,C*]

AB Title compns., useful for helmets and automobile parts, contain polycarbonates 40-85, ABS resins 10-50, and caprolactone-modified epoxy resins 3-15%. A mixture of Iupilon S-3000 52, DP-10 (ABS resin) 43, and Placel G-402 (epoxy resin modified by 20% caprolactone) 5 parts gave injection moldings having weld strength 430 kg/cm² and falling-weight impact strength 320 kg.cm, vs. 390 and 300, resp., without Placel G-402.

ST caprolactone epoxy ABS polycarbonate; ABS polycarbonate weld impact strength; helmet polycarbonate ABS

IT Polycarbonates, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)

(ABS resin blends, containing caprolactone-modified epoxy resins, with weld and impact strength)

IT Welding of plastics
 (ABS resin-polycarbonate blends containing caprolactone-modified epoxy resin for improved)

IT Impact strength
 (ABS resin-polycarbonate blends containing caprolactone-modified epoxy resin with high)

IT Plastics, molded
 RL: USES (Uses)
 (ABS-polycarbonate blends, containing caprolactone-modified epoxy resin, with weld and impact strength)

IT Epoxy resins, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (caprolactone-modified, polycarbonate-ABS resin blends containing, with weld and impact strength)

IT 24936-68-3, Iupilon S 3000, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)

(ABS resin blends, with weld and impact strength)

IT 502-44-3D, epoxy resin derivs.

DERWENT-ACC-NO: 1988-158468

DERWENT-WEEK: 199718

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin compsn. with excellent impact resistance - contains polycarbonate, ABS resin and caprolactone modified epoxy! resin

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM IND LTD[DAIL]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0244149 (October 16, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 63099261 A	April 30, 1988	N/A	004	N/A
JP 2519907 B2	July 31, 1996	N/A	004	C08L 069/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63099261A	N/A	1986JP-0244149	October 16, 1986
JP 2519907B2	N/A	1986JP0244149	October 16, 1986
JP 2519907B2	Previous Publ.	JP 63099261	N/A

INT-CL (IPC): C08L055/00, C08L055/02, C08L063/00, C08L069/00, C08L055:00, C08L063:00, C08L069/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63099261A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. is composed of (A) 40-85 wt.% of polycarbonate resin, (B) 10-50 wt.% of ABS resin, and (C) 3-15 wt.% of caprolactone modified epoxy resin of which content of caprolactone is 15-70 wt.%.

Pref. (A) is aromatic polycarbonate resin having aromatic residue in main chain polymer or copolymer which consists of bisphenols of 2,2bis(4-oxyphenyl) alkane system, bis(4-oxyphenyl) ether system, etc. (B) is composed of conjugated diene rubber 5-70 wt.%, aromatic vinyl cpd. 20-70 wt.%, vinyl cyanide cpd. and/or unsatd. carboxylic acid alkyl ester cpd. 50 wt.%. (C) is obtd. by addn. polymerising epsilon-caprolactone in the presence of epoxy resin.

USE/ADVANTAGE - The compsn. has excellent weld strength and impact resistance. It is useful for large-sized mould goods, thin mould goods, e.g., parts of a motorcar, a helmet, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION IMPACT RESISTANCE CONTAIN POLYCARBONATE RESIN CAPROLACTONE MODIFIED POLYEPOXIDE RESIN

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYACRYLONITRILE POLYBUTADIENE POLYSTYRENE

DERWENT-CLASS: A18 A23

CPI-CODES: A04-C03; A05-A01B; A05-E02; A05-E06A; A07-A04A; A07-A04D;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0003 0004 0005 0009 0013 0016 0218 0226 0300 0307 3161 0370 0377 0489 1062 1096 1282 1291 1292 1371 3081 3083 137 1384 1411 3142 3148 1999 2149

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-99261

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 L 69/00
55/02
// (C 08 L 69/00
55/02
63/00)

識別記号

LPN
LMF

庁内整理番号

6609-4J
6681-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-244149

⑯ 出 願 昭61(1986)10月16日

⑰ 発 明 者 森 恭 三 兵庫県姫路市余部区上余部500
⑱ 発 明 者 小 林 康 男 兵庫県高砂市曾根町2786-6
⑲ 発 明 者 渡 辺 正 治 広島県大竹市玖波6-8-3-103
⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (A) ポリカーボネート樹脂 40~85 wt%,
(B) ABS系樹脂 10~50 wt%,
(C) カプロラクトン含有量が15~70 wt%である
カプロラクトン変性エポキシ樹脂 3~15
wt%

からなる熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はウェルド強度と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

(従来技術及びその問題点)

従来から、ポリカーボネート樹脂にABS系樹脂を加えた組成物は知られている。この組成物はポリカーボネート樹脂の価格低減や成形性ならびに衝撃強度の厚み依存性を改善する。

しかしながら、上記樹脂組成物はウェルド強度

が十分でないという問題点がある。即ち、成形方法として最も一般的な射出成形を用いた場合に、成形品の形状及び大きさによっては多点ゲートが必要となり、成形品に必ず異方向に流れる樹脂が交差する箇所、いわゆる「ウェルド部」が生じるが、上記樹脂組成物ではこのウェルド部の強度(ウェルド強度)が十分でない。

上記樹脂組成物のウェルド強度改善についても種々提案がなされている。例えば、特開昭58-219256では、ウェルド強度の改良剤としてエポキシ樹脂の使用が提案されている。エポキシ樹脂を添加することによりウェルド強度は改良される。しかしながら、エポキシ樹脂の添加により、耐衝撃性も低下する。このように、ウェルド強度の改善について種々提案がなされているが、ウェルド強度が改善される一方で、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂からなる組成物の特徴である耐熱性や耐衝撃性に低下が見られるのが実状であり、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂組成物の特徴を保持又は向上させながらウェルド強度を改善すること

が求められている。

(発明の構成)

本発明者等は、このような状況を鑑みて、従来のポリカーボネート樹脂とABS系樹脂の組成物の欠点であったウェルド強度の改善について鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂に第3成分として一定量のカプロラクトンで変性されたエポキシ樹脂を添加することにより、上記樹脂組成物の特徴の1つである耐熱性をほとんど損うことなくウェルド強度を改善でき、しかも耐衝撃性も改良できることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は

- (A) ポリカーボネート樹脂 40～85 wt%
- (B) ABS系樹脂 10～50 wt%
- (C) カプロラクトン含有量が15～70 wt%であるカプロラクトン変性エポキシ樹脂 3～15 wt%からなる熱可塑性樹脂組成物である。

本発明において用いられるポリカーボネート樹脂とは、主鎖に芳香族残基を有する芳香族ポリカ

フト重合体である。尚、かかるグラフト重合体はグラフト重合時に生成される未グラフト共重合体又は別途製造された上述の化合物2種以上からなる共重合体を含むことができる。

ABS系樹脂の組成比には何ら制限はないが、最終組成物の物性面より組成比としては共役ジエン系ゴム5～70wt%、芳香族ビニル化合物20～70wt%、シアン化ビニル化合物および/又は不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物0～50wt%、不飽和酸無水物および/又はマレイミド系化合物0～30wt%であることが好ましい。

ABS系樹脂を構成する共役ジエン系ゴムとは、ポリブタジエン、ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体等であり、これらを組み合わせて使用しても何ら問題はない。

芳香族ビニル化合物とは、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルトルエン等であり、シアン化ビニル化合物とは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等であり、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物とはメチルア

ーボネート樹脂である。一般には、2,2-ビス(4-オキシフェニル)アルカン系、ビス(4-オキシフェニル)エーテル系、ビス(4-オキシフェニル)スルホン系、スルフィド系又はスルホキサイド系などのビスフェノール類からなる重合体もしくは共重合体を使用するが、目的に応じてハロ置換されたビスフェノール類を使用しても差しつかえない。また、それら重合体の混合物であってもよい。

ポリカーボネート樹脂の製造法及び種類については、日刊工業新聞社発行の“ポリカーボネート樹脂”(昭和44年9月30日発行)に詳しく記載されている。

本発明において用いられるABS系樹脂とは、共役ジエン系ゴムの存在下、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、不飽和酸無水物、マレイミド系化合物から選ばれた2種以上の化合物を乳化重合法、塊状重合法、塊状-懸濁重合法、乳化-懸濁重合法等の公知の重合方法で重合してなるグラ

クリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等であり、不飽和酸無水物とは、無水マレイン酸及び無水コハク酸等であり、マレイミド系化合物とは、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等である。

本発明に用いられるカプロラクトン変性エポキシ樹脂とはエポキシ樹脂の存在下で、 ϵ -カプロラクトンを付加重合させたものであり、カプロラクトン含有量が15wt%から70wt%のものである。この様な樹脂としては例えば、特開昭57-16416に記載されている方法によって合成することができる。例えばダイセル化学工業(株)のプラクセルG-401, G-402, G-701, G-702などを使用することができる。

カプロラクトンの含有量が15wt%より少ないとウェルド強度は改良されるものの落錘衝撃強度

が低下し、又、70wt%以上になるとウェルド強度の改良効果が認められず且つ、耐熱性が低下し好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上述のポリカーボネート樹脂(A)、ABS系樹脂(B)およびカプロラクトン含有量が15～70wt%であるカプロラクトン変性エポキシ樹脂(C)からなり、且つ、その組成比率は、(A)40～85wt%、(B)10～50wt%、(C)3～15wt%である。

ポリカーボネート樹脂(A)が40wt%未満では耐熱性に劣り、又85wt%を超えると加工性に劣り好ましくない。

ABS系樹脂(B)が10wt%未満では耐衝撃性、加工性に劣り、又、50wt%を超えると耐熱性に劣り好ましくない。

カプロラクトン含有量が15～70wt%であるカプロラクトン変性エポキシ樹脂(C)が3wt%未満ではウェルド効果の改良効果がなく、又、15wt%を超えると耐熱性の低下が大きく好ましくない。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造に当っては

* 使用樹脂

(A) ポリカーボネート樹脂

三菱瓦斯化学社製ユーピロン S-3000

(B) ABS 樹脂

日本合成ゴム社製 DP-10

(C) カプロラクトン変性エポキシ樹脂

ダイセル化学社製 "Placel" G-401
(カプロラクトン含有量10wt%)

"Placel" G-402
(カプロラクトン含有量20wt%)

"Placel" G-404
(カプロラクトン含有量40wt%)

"Placel" G-405
(カプロラクトン含有量50wt%)

"Placel" G-406
(カプロラクトン含有量60wt%)

"Placel" G-408
(カプロラクトン含有量80wt%)

(D) ポリカプロラクトン

ダイセル化学工業製 プラセル H-7 (分子量
7～10万のポリカプロラクトンホモポリマー)

通常のポリマーブレンドに用いられる混合方法、例えば、押出機、パンバリーミキサーなどの一般的な混練機を用いれば良い。

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、染料、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、離型剤、充てん剤などの各種添加剤を含有することができる。

(実施例)

ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ポリカプロラクトン及びエポキシ樹脂を表-1に示す割合で混合機にて十分混練した後、一軸スクルー押出機(シリンダー設定温度260℃)にて熔融混練し、各種ペレット状試料を得た。

得られたペレットを用いて通常の方法にて、ウェルド強度測定用試験片、落錘衝撃強度測定用試験片、熱変形温度測定用試験片を射出成形し、各評価を行なった。

結果を表-1に示す。

(E) エポキシ樹脂

チバガイギー社製 アラルダイト 6084

* 試験方法

(A) ウェルド強度

ゲート間距離200mmの2つのゲート(各1×3mm)より熔融樹脂を射出し、厚さ3mm、幅13mmの引張試験片を作成し、ASTM D-638に準じてウェルド部の引張強度を測定した。

(B) 落錘衝撃強度

縦横各120mm、厚さ1mmの平板(試験片)を円形の固定台(内径100mm、外径110mm)に載せ固定後、23℃、65%RHに調整された空調室で5kgの落錘(先端R=20mm)を試験片中心部に落下させ、50%の試験片が破壊する時のエネルギー値(kg・cm)を求めた。

(C) 熱変形温度

ASTM D-648に準じて測定

試験片厚み1/4インチ、アニールなし、荷重
18.56kg/cm²。

表 1

	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
組 成 (wt%)										
(A)ポリカーボネート樹脂	52	52	52	50	52	55	52	52	52	52
(B)ABS 樹脂	43	43	43	41	43	45	43	43	43	43
(C)カプロラクトン変性エポキシ樹脂										
ブラクセル G-401								5		
" G-402	5									
" G-404		5								
" G-405			5	9						
" G-406					5					
" G-408									5	
(D)ポリカプロラクトン										5
(E)エポキシ樹脂							5			
物 性										
ウェルド強度 (kg/cm ²)	430	450	440	430	420	390	420	430	380	320
落錘衝撃強度 (kg·cm)	320	320	330	390	330	300	240	280	320	330
熱変形温度 (°C)	104	103	102	100	100	105	106	105	98	93

(発明の効果)

実施例からも明らかな通り、本発明の組成物は、従来のポリカーボネート樹脂とABS系樹脂の組成物に比べ、優れたウェルド強度と耐衝撃性を有しており、従来の組成物では不可能又は制限を受けていた大型成形品や薄肉成形品、例えば、自動車部品やヘルメット等への適用も可能である。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代 理 人 弁理士 越 場 隆